BEZIEHUNG ZWISCHEN ABSORPTION UND EMPFINDLICHKEIT SENSIBILISIRTER PLATTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

J. J. ACWORTH

AUS LONDON.

MIT ZWEI TAFELN.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1890.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Einleitung.

In einer Notiz über „Luminescenz und chemische Wirkungen des Lichtes“ hat E. Wiedemann[1]) eine Theorie in Bezug auf die Schwingungen der Molecüle, ihre Amplituden und die damit zusammenhängenden Zersetzungserscheinungen etwa mit folgenden Worten gegeben:

„Das Auftreten von Luminescenz[2]) ist ein Zeichen, dass innerhalb eines Molecüles sehr lebhafte Schwingungsbewegungen vorhanden sind. Derartige gesteigerte Schwingungsbewegungen müssen offenbar in allen Fällen auftreten, wo eine Absorption eines einfallenden Lichtstrahles stattfindet, denn die Absorption beruht ja eben in der Vergrösserung der Amplituden der Schwingungen im Molecül auf Kosten der einfallenden; die in diesen Schwingungen innerhalb des Molecüls vorhandene Energie wird dann sei es in Strahlung, sei es in Wärmebewegung verwandelt. Wir können beide Vorgänge als eine Art Dämpfung auffassen. Bei der Fluorescenz spielt der erste Factor eine grosse Rolle, bei der Absorption ohne Lichtentwickelung der zweite.

Ist a die Amplitude des einfallenden Lichtes, α eine dem Absorptionscoëfficient entsprechende Grösse, β eine Grösse, die die Dämpfung misst, so ist die Amplitude in den absorbirenden Theilchen zur Zeit t nach Beginn des Versuches, wenn C eine Constante ist:

$$\delta = C\frac{\alpha a}{\beta}(1 - e^{-\beta t}).$$

Die grösste Amplitude, die überhaupt entstehen kann, ist:

$$D = C\frac{\alpha a}{\beta}.$$

1) E. Wiedemann, Eder's Jahrbuch. 1890.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

Ist ein Körper durch einfallendes Licht zersetzbar, so tritt diese Zersetzung ein, wenn infolge der Absorption die Amplitude δ im Molecül eine bestimmte Grösse erreicht hat. Bleibt der Maximalwerth von δ, d. h. D, unter einer bestimmten Grösse, so kann überhaupt keine Zersetzung stattfinden. Der Werth von D hängt aber einmal von α und dann von β ab; ist $\alpha = 0$, d. h. ist die Absorption Null, so ist auch $D = 0$, also die chemische Wirkung Null; ist β sehr gross, findet also die Umwandlung der Bewegung innerhalb des Molecüls sehr schnell statt, so zeigt sich trotz starker Absorption keine Zersetzung.

Nun ist β wahrscheinlich für die Stellen stärkster Absorption am grössten, daher kann, wenn wir mit der betreffenden Substanz eine Platte sensibilisiren, sehr wohl für einfallende Strahlen, die diesem Maximum entsprechen, nicht das Maximum der Empfindlichkeit eintreten, sondern für andere ihnen benachbarte."

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann habe ich in dieser Richtung Versuche angestellt, um sowohl die Absorption, als auch die Sensibilität (Empfindlichkeit) für Platten zu bestimmen, die mit einer durch Farbstoffe sensibilisirten Bromsilberemulsion überzogen waren.

Zunächst soll eine kurze historische Uebersicht über frühere Arbeiten in dieser Richtung gegeben werden; ich möchte aber gleich bemerken, dass bisher nicht die Absorption der Bromsilberplatte selbst genauer untersucht wurde, die für verschiedene Theile des Spectrums sensibilisirt war, sondern dass dies für gefärbte Gelatineplatten ohne Bromsilberzusatz oder mit Lösungen des Farbstoffes geschah.

H. W. Vogel hat gezeigt, dass eine Sensibilität in demjenigen Theile des Spectrums eintritt, in dem auch die Absorption sich zeigt — eine Thatsache, die natürlich richtig ist; aber er ging noch weiter, indem er annahm, dass das Sensibilitätsmaximum und das Absorptionsmaximum zusammenfallen.

Auch Abney stellt die Behauptung auf, dass Sensibilität und Absorption der Lage nach im Spectrum durchaus übereinstimmen. In einem Vortrage[1]), den er letztes Jahr hielt, sagte er:

1) Abney, Photo. News. 21. Juni 1889.

„Dieses Papier wurde mit Bromsilber bedeckt, und wenn man eine Bromsilberschicht vor den Spalt stellt, sieht man, dass die Absorption genau an der Stelle auftritt, wo die chemische Wirkung stattgefunden hat.“ .

C. H. Bothamley bemerkt in einem Vortrage, den er am 30. Januar 1887 vor der chemischen Industriegesellschaft gehalten hat, folgendes: „Wenn die Absorptionsspectra (eines mit dem Farbstoff überzogenen Gelatinehäutchens), die auf diese Art beobachtet wurden, mit der Sensibilisirungswirkung der einzelnen Farbstoffe verglichen wurden, so findet man, dass in jedem Falle das Absorptionsband und das Band der Sensibilisirungswirkung einander entsprechen, aber nicht zusammenfallen. Die Stelle der Sensibilisirungswirkung ist dem rothen Ende des Spectrums näher, wie die des Absorptionsmaximums. Dies Verschieben rührt von der Verbindung des Farbstoffes mit den dichten Theilchen des Silberbromids her, übereinstimmend mit dem Gesetze von Kundt. Wenn jedoch das Absorptionsspectrum der gefärbten Bromsilbergelatine selbst untersucht wird, so findet man, dass das Absorptionsband und die Stelle der Sensibilisirung absolut übereinstimmen, — ein Resultat, das eine weitere Bestätigung der zuerst von Draper gefundenen und von H. W. Vogel u. A. sicher bestätigten Thatsache liefert, dass, wenn Lichtstrahlen irgend eine Wirkung auf eine Substanz ausüben sollen, sie von dieser Substanz absorbirt werden müssen.

Einige Versuche von J. B. Messerschmidt[1]), welcher die Absorptionscoëfficienten einer Reihe von Farbstoffen bestimmte, die in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst waren, führten diesen zu dem Schlusse, dass die Absorptionsbanden der Farbstoffe keine bestimmte Lage im Spectrum haben, sondern dass diese bedeutend durch das umgebende Medium beeinflusst wird. Mit der Zunahme der Dichtigkeit des Lösungsmittels wächst auch die Verschiebung der Absorptionsbänder gegen das Roth. Die von ihm bestimmten Lagen des Absorptionsmaxima und Sensibilisirungsmaxima fallen durchaus nicht zusammen; er glaubt aber, dass wir uns ein Lösungsmittel so dicht denken können, dass die Verschiebung der Absorptionsbanden so

1) J. B. Messerschmidt, Wied. Ann. **25.** p. 655. 1885.

gross wird, dass sie mit den Lagen der Sensibilisirungswirkung zusammenfallen. Er nahm an, dass dies bei dem dichten Bromsilber der Fall sei.

Eder sagt in seinem neuen Werke: „Photographie mit Bromsilbergelatine“ so ziemlich dasselbe, was die Verschiebung der Sensibilisirungswirkung gegenüber der Absorption des Farbstoffes selbst betrifft. „Dadurch ist bewiesen, dass das Maximum der Sensibilisirung bei gefärbten Bromsilbergelatineplatten mit dem Maximum der Absorption in gefärbter Gelatine nicht identisch ist, sondern dass man die Färbung des Bromsilbers selbst in Betracht ziehen muss. Dass das Bromsilbermolecül thatsächlich gefärbt wird, habe ich experimentell gezeigt. Zur Erklärung der grösseren Verschiebung des Maximums der mit Lichtabsorption verbundenen photographischen Sensibilisirung von Bromsilber kann das Kundt'sche Gesetz angeführt werden, nach welchem in den meisten Fällen mit der Zunahme des Brechungsvermögens des Mediums der Absorptionsstreifen des von ihm eingeschlossenen Farbstoffes gegen das rothe Ende hin verschoben wird.“

Apparat und Methode.

Spectralapparat. Zur Untersuchung der spectralen Absorption und der spectralen Sensibilität benutzte ich ein Spectroskop, das im wesentlichen nach dem Modell der Kirchhoff-Bunsen'schen Spectroskope gebaut war.[1])

Das Prisma war aus Flintglas, die brechende Oberfläche war 60 qmm; die Linsen des Collimators und des Beobachtungsfernrohres hatten 41 mm im Durchmesser und eine Brennweite von 32,5 cm. Die Rohre des Collimators und des Beobachtungsfernrohres konnten von 27 bis auf 39 cm ausgezogen werden. Das Collimator-, Beobachtungsfernrohr und Scalenrohr liessen sich ausser um die Axe des Apparates noch um eine horizontale Axe drehen und dadurch mehr oder weniger gegen die verticale Axe neigen. Durch möglichst solide Construction des Ganzen war die Gefahr der Verschiebung der einzelnen Theile des Apparates vermieden.

---

1) Dasselbe war in vorzüglicher Weise von dem Mechaniker des physikalischen Institutes in Erlangen, Hrn. Böhner, ausgeführt.

Cassette. Nahe dem Ocular war in dem Fernrohr ein Rahmen mit seitlichen Oeffnungen eingesetzt, in welchen eine Cassette von folgender Construction eingeschoben werden konnte.

Sie besteht (Fig. 1, perspectivische Ansicht Fig. 2, Querschnitt) aus einem Messingrahmen *A*, *A*, *A*. *B* ist ein rechtwinkliger Ausschnitt in der Cassette, 27 auf 39 mm. *C* ist eine schmale Leiste, auf der die lichtempfindliche Platte ruht. *D* ist ein Schieber, der längs der Rückenwand der Cassette in einer Rinne sich bequem hin und her verschiebt. *E* ist ein anderer Schieber an der Vorderseite der Cassette, der sich ebenso in einer passenden Rinne leicht bewegen lässt. Sind die beiden Schieber eingesetzt, so ist die Cassette lichtdicht verschlossen. Um die Platte möglichst fest in ihrer Lage zu halten, wurde zwischen dem hinteren Theile der Platte und dem Schieber *D* eine aus einer dünnen Uhrfeder hergestellte Feder (Fig. 4), die passend gebogen war, eingesetzt. Um die Cassette immer genau an dieselbe Stelle im Apparate zu bringen, wurde sie mit einem kleinen Loch *F* versehen. Diesem entsprechend befand sich ein ähnliches kleines Loch in dem obenerwähnten Rahmen am Spectralapparat, durch beide Löcher wird ein kleiner Stift gesteckt.

Sollte die Absorption bestimmt werden, so wurde eine in besonderer Weise sensibilisirte Platte in die Cassette eingesetzt. Vor den Schlitz wurde die Platte gestellt, deren Absorption zu bestimmen war, und zwar entweder ein mit Farbstoff getränktes Gelatineblättchen oder die mit dem Farbstoff sensibilisirte Bromsilberplatte. Diese Platte, welche gewöhnlich ungefähr 27 mm breit war und verschiedene Längen hatte, wurde in einen Rahmen (Fig. 3) von folgender Construction gestellt: *A* ist die untere Seite eines dicken Holzklotzes; *B*, *B* und *B* stellen den oberen Theil und die Seiten eines Schlitzes vor, durch welchen die absorbirende Platte geschoben wird. *C*, *C* ist ein Schlitz, welcher ca. 1,5 mm breit, nämlich etwas breiter ist, als die Dicke der Platte, an welcher der Versuch gemacht werden sollte. *D* ist eine ca. 3 mm breite und ca. 20 mm hohe Oeffnung. Durch diese Oeffnung fällt das Licht durch die absorbirende Platte hindurch auf den Spalt. An meinem Apparat ist *CD* ungefähr 30 cm. Während eines Versuches

wurde die Platte in kurzen Intervallen mit der Hand vorgeschoben, sodass beständig neue Theile der Platte vor den Spalt traten. War die Platte sehr lichtempfindlich, so wurde sie rascher bewegt.

Zur Bestimmung des Sensibilitätsmaximum wurden die Platten genau entsprechend den Dimensionen der Casette ausgeschnitten.

Die Scalentheile der Millimeterscala wurden stets auf der Platte mitphotographirt, wenn diese entweder zur Aufnahme des Absorptions- oder des Sensibilitätsspectrums gedient hatte. Gewöhnlich wurden beide Aufnahmen zu gleicher Zeit gemacht. Um den oberen Theil der Platte für das Bild der Scala frei zu lassen, wurde die untere Hälfte des Spaltes bedeckt.

Vorversuche ergaben die günstigste Expositionszeit.

Die Lichtquelle. — Um stets unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, habe ich bei den folgenden Versuchen mit einer oder zwei besonders erwähnten Ausnahmen nur eine Art von Lichtquelle verwendet, nämlich einen Gasbrenner nach Welsbach. (Der wesentliche Bestandtheil dieses Brenners besteht aus einem Mantel, der dadurch hergestellt wird, dass man einen passend geformten gazeartigen Stoff mit einer Mischung der seltenen Erden (Lanthan, Cer etc.) tränkt. Vor dem Gebrauch wird die organische Materie verbrannt, wobei ein zerbrechliches erdiges Gerüst zurückbleibt. Wird der Mantel durch einen Bunsenbrenner weissglühend gemacht, wie es bei der Welsbach'schen Vorrichtung der Fall ist, so glüht er mit einem Licht, das reich an blauen und violetten Strahlen ist. Ich verwendete Mäntel, die ein ausgezeichnetes weisses Licht gaben. In einigen Fällen dauerte die Exposition nur Secunden; in anderen aber 5, 10 und sogar 20 Stunden, je nach der verwendeten Platte.

Die Millimeterscala war immer durch einen Fischschwanzbrenner beleuchtet.

Bestimmung der Wellenlängen mit Bezug auf die Millimeterscala. — Um die Wellenlängen zu bestimmen, die den verschiedenen Theilen der Scala entsprechen, welche an derselben Stelle blieb, wovon ich mich besonders über-

zeugte, photographirte ich das Sonnenspectrum und die Scala auf derselben Platte.

Nachdem die Scalentheile bestimmt waren, die den verschiedenen Fraunhofer'schen Linien entsprechen, habe ich eine Curve gezeichnet, bei der als Abscissen die Scalentheile, als Ordinaten die Wellenlängen dienten. Aus derselben entnahm ich dann die einem beliebigen Scalentheil entsprechende Wellenlänge. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Scalentheile und der entsprechenden Wellenlängen:

32 *A* — 7604	50 *D* — 5892	70 — 4915	90 — 4350
35 — 7200	55 — 5580	72 *F* — 4860	92,5 *G* — 4307
38 *B* — 6867	60 — 5315	75 — 4770	95 — 4250
40 — 6625	61,5 *E* — 5269	80 — 4620	100 — 4155
41 *C* — 6582	65 — 5100	85 — 4475	111 *H* — 3968
45 — 6650			

Herstellung der Emulsionen. Die Emulsionen werden in folgender Weise hergestellt.

Sollte dieselbe Platte sowohl auf die Absorption als auch auf ihre eigene spectrale Empfindlichkeit untersucht werden, so musste die Emulsion möglichst durchscheinend sein, damit sie nicht zuviel Licht absorbirt; mit anderen Worten, die Emulsion musste „feinkörnig" sein, dann sind aber die Platten sehr unempfindlich. Eder[1]) bemerkt gelegentlich über die Schwierigkeiten bei derartigen Versuchen: „Farbstofflösungen geben ganz andere Absorptionsspectra, als trockene Farbstoffe. Am besten hätten wohl gefärbte Bromsilberblättchen entsprochen; da jedoch diese schwer herzustellen sind, begnügte ich mich mit gefärbten Gelatinefolien."

Der Farbenzusatz musste in genügender Menge erfolgen, um eine sichtbare Absorption hervorzurufen. Dieses hatte häufig zur Folge, dass die allgemeine Sensibilität und zwar bedeutend erniedrigt wurde; besonders bei einigen Anilinfarben, bei denen ein Ammoniakzusatz nicht angewendet werden konnte, um die allgemeine Sensibilität zu erhöhen.

In vielen Fällen erfordert es ziemlich viel Uebung, um in jeder Hinsicht gute Resultate zu bekommen. Die Farbstoffmenge, welche im Verhältniss zu dem vorhandenen Silberbromid zugesetzt wurde, variirte bedeutend: von 0,5 bis 25 Ge-

1) Eder, Photographie mit Bromsilbergelatine p. 178.

wichtsprocenten. In den meisten Fällen waren die Platten welche für die Absorption gebraucht wurden, dünner mit der Emulsion überzogen, als jene, die auf ihre eigene spectrale Sensibilität untersucht wurden.

Um die Absorptionsspectra zu photographiren, musste eine Platte hergestellt werden, die ohne Unterbrechung vom Ultravioletten bis zum äussersten sichtbaren Roth, ohne Maxima und Minima der Sensibilität zu zeigen, empfindlich war. Ich versuchte dies durch Zusatz verschiedener Stoffe — so von Chlorophyll, von verschiedenen gelben Farbstoffen und organischen Körpern, die verschiedene Farbstoffe enthielten, zu den Emulsionen zu erreichen, aber ohne Resultat. Dagegen ergaben sich die gewünschten Resultate bei Zusatz von Jaborandi Tinctur. Die Tinctur enthält ausser dem Alkaloid eine beträchtliche Menge eines grünlich-gelben Farbstoffes. Sie kann zu der Bromsilbergelatine-Emulsion entweder vor oder nach Herstellung der Emulsion gesetzt werden. Die Gegenwart von Ammoniak ist nothwendig, sowie der kleinste mögliche Ueberschuss von Silbernitrat. Leider gelang es mir nicht immer, mit diesem Präparat gute Resultate zu erzielen. Von 9 oder 10 Emulsionen waren nur ungefähr 3 brauchbar. Eine solche Unsicherheit ist indessen bekanntlich bei vielen Emulsionen zu finden. Wird die Tinctur der Emulsion zugesetzt, gerade bevor man mit ihr die Platten überzieht, so muss man ausser Ammoniak noch etwas Silbernitrat hinzusetzen. Die so sensibilisirte Bromsilberplatte zeigt von *F* gegen das brechbarere Ende des Spectrums hin eine Empfindlichkeitscurve, wie gewöhnliches Bromsilber; von *F* bis *B* nimmt die Sensibilität ungefähr bis auf $^1/_3$, aber ganz gleichförmig ab. Sie zeigt kein irgend erhebliches Maximum oder Minimum. Bei einigen Emulsionen zeigte sich ein ganz schwaches Maximum bei *C*, das aber bei anderen nicht zu beobachten war. Diese Platten wirken leider sehr langsam, ungefähr 100mal langsamer, wie die gewöhnlichen Platten des Handels.

Entwickelung der Negative. — Bei allen folgenden Versuchen wurde ein Hydrochinon-Entwickler benutzt. Er bestand aus:

A		*B*	
Hydrochinon	18 g	Natronhydrat	11,5 g
KBr	3,5 „	Wasser	1000 ccm
Natriumsulphit	100 „		
Wasser	1000 ccm		

Gewöhnlich wurden von beiden Flüssigkeiten gleiche Volumina angewandt. Manchmal wurde — je nach den Umständen — etwas mehr von *A* mit Erfolg angewandt.

Zeichnungen. Nach den Aufnahmen werden dann die auf der Tafel I enthaltenen Zeichnungen entworfen. Dabei entspricht die Curve E_1, E_2 .... E_n stets der Empfindlichkeit, a der Absorption der mit dem Farbstoff allein getränkten Gelatineschicht, a_1, a_2.... a_n der Absorption der mit Farbstoff und Bromsilber versetzten Gelatineschicht. a_1 und E_1, a_2 und E_2 . . . beziehen sich jeweilig auf dieselbe Emulsion. Die kleineren Zahlen bezeichnen die laufende Nummer der der Zeichnung zu Grunde gelegten Platte. Bei der Reproduction der nach den Negativen hergestellten Positivs auf Tafel II ist zu beachten, dass eine helle Stelle im Empfindlichkeitsspectrum einem Maximum der Empfindlichkeit entspricht.

Beobachtungen.

Bromsilber-Emulsion. Die Bestimmung der spectralen Absorption war infolge mehrerer Ursachen mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Diese waren wesentlich dreierlei Art. 1) Das Maximum der Empfindlichkeit von AgBr erstreckt sich über einen ziemlich grossen Spectralbezirk und ist nicht sehr ausgeprägt. 2) Die Absorption ist in dem ganzen Bereich, in dem die Platte lichtempfindlich ist, sehr bedeutend. 3) Mangelt eine passend sensibilisirbare Platte, um auf ihr die spectrale Absorption der Bromsilberemulsion zu photographiren.

Nr. 1) und 2) lassen sich nicht umgehen. Um einigermaassen von Nr. 3) herrührende Irrthümer zu eliminiren, habe ich eine Reihe der Absorptionsspectra von AgBr aufgenommen (die Zeichnungen sind rechts oben auf Tafel I) und zwar auf Platten von verschiedener spectraler Empfindlichkeit, so z. B. α) auf der AgBr-Platte selbst, β) auf einer AgBr, AgCl-Platte, γ) auf einer AgJ, AgBr, AgCl-Platte unter folgenden äusseren Bedingungen:

1) Die optischen Theile des Spectroskopes aus Glas erhalten das Licht von einem weissglühenden Welsbach'schen Gasbrenner. Zeichnung Nr. 1. *A* Absorption, *E* Sensibilität.

2) Die optischen Theile des Spectroskops sind aus Glas, als Lichtquelle diente das durch einen Heliostaten reflectirte Sonnenlicht. Hier erhielt ich ähnliche Sensibilitäts- und Absorptionscurven wie in Nr. 1.

Bei 1) und 2) erscheinen die Sensibilitätsmaxima gegen das Roth gegen die Absorptionsmaxima verschoben.

3) Die optischen Theile des Spectroskops waren aus Quarz und erhielten das Licht von einer weissglühenden Zirkonplatte.

Bevor das Licht zur Bestimmung der Empfindlichkeit auf den Spalt fällt, geht es durch ein doppeltes Blättchen von Celluloid und Gelatine. Zur Bestimmung der Absorption stellte ich, um Glas gänzlich zu vermeiden, mir ein Blättchen von Gelatinesilberbromid in folgender Weise dar: Eine Glasplatte wurde zuerst mit einer passenden Auflösung von Pyroxylin übergossen, dann getrocknet und hernach mit Bromsilber-Emulsion überzogen. Dann wurde sie wieder getrocknet (in der Dunkelkammer) und alsdann das ganze Häutchen vom Glase abgenommen. Bei der Untersuchung einer Reihe von Negativen auf verschiedenen Platten und bei verschiedenen Expositionsdauern erhielt ich Resultate, die denen unter den Bedingungen 1 und 2 gewonnenen ähnlich sind. Obschon es schwierig ist, genau anzugeben, wo das Absorptionsmaximum wirklich liegt, so glaube ich doch mit Sicherheit schliessen zu können, dass die Absorption im Ganzen und auch die Absorptionscurven etwas gegen den brechbarerern Theil des Spectrums gegen das Empfindlichkeitsmaximum verschoben ist.

Anilinfarben: Sie zeigen sehr geringes Bestreben, sich mit Silbersalzen zu verbinden und verringern die Empfindlichkeit beträchtlich. In vielen Fällen war es infolge ihrer geringen Löslichkeit in Wasser oder in Wasser und Alkohol unmöglich, sie in genügender Menge zu verwenden, um Resultate zu erhalten.

Alkaliblau.[1]) 6 B.) Dieser Farbstoff löste sich leicht in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und Alkohol und gab

1) Ich erhielt diesen Farbstoff von Dr. T. Schuchardt.

einen theilweisen Niederschlag mit Silbernitrat. Ein mit einer kleinen Menge dieses Farbstoffes gefärbtes Gelatinehäutchen gibt ein Absorptionsmaximum bei *D*; bei grösseren Farbstoffzusatz beginnt die Absorption bei *E* und wächst fortwährend nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums hin. Setzt man den Farbstoff zu einer feinkörnigen Bromsilberemulsion, so wird dadurch die allgemeine Sensibilität vermindert. Ich fand, dass das beste Verhältniss des Farbstoffes zum Silberbromid ungefähr 2 % war; um die allgemeine Sensibilität zu fördern, setzte ich 0,05 g $AgNO_3$ zu je 2 g des vorhandenen AgBr. Dieser Farbstoff sensibilisirt von *A* bis *C* mit einem Maximum bei *B*. Von *C* bis *D* nimmt die Sensibilität wieder ab, worauf sie wieder anwächst und ihr Maximum im Blau und jenseits desselben erreicht.

Die Absorption dieser Emulsion beginnt zwischen *B* und *C*, erreicht ein Maximum bei *D*, behält dieses bis *F*, wo sie plötzlich bis *G* zu einem breiten Minimum abnimmt, nach welchem sie wieder zunimmt.

Anilinblau ist löslich in Alkohol oder in einem Gemisch von Alkohol und Wasser und giebt keinen Niederschlag mit Silbernitrat. Die Absorption eines mit diesem Stoff gefärbten Gelatinhäutchens ist am intensivsten zwischen *C* und *E* und erreicht ungefähr bei *D* ein Maximum. Die besten Resultate mit mit diesem Farbstoff sensibilisirten Platten wurden dadurch erhalten, dass man auf je 2 g des verwendeten AgBr, 0,03 g Anilinblau verwandte und 0,05 g $AgNO_3$, um die Emulsion empfindlicher zu machen. Die Sensibilität beginnt bei *C* und erreicht ein Maximum bei *D*, nach welchem sie allmählich bis *F* abnimmt, wo die Sensibilität von neuem anwächst und bald ihr höchstes Maximum erreicht. Es ist bemerkenswerth, dass bei diesem Farbstoff das Sensibilitätsmaximum nahe mit seinem Absorptionsmaximum bei der gefärbten Gelatine zusammenfällt. Diese Erscheinung ist eine Ausnahme gegenüber der sonst festgestellten Thatsache, dass die sensibilisirende Wirkung eines Farbstoffes beträchtlich gegenüber dem Absorptionsmaximum nach dem rothen Ende verschoben ist.

Es ist mir kein anderer Farbstoff unter die Hände gekommen, der eine so geringe Verschiebung des Sensibilisirungsmaximums gegen sein eigenes Absorptionsmaximum in Gelatine

gezeigt hat. Sie scheinen fast identisch zu sein. Weitere Versuche sollen hierüber noch angestellt werden. Die Absorption der gefärbten Emulsion beginnt ungefähr bei *B*, steigt sehr langsam an und erreicht ungefähr bei *F* ein Maximum, nimmt dann wieder ab bis *G*, von wo an sie wieder wächst, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist.

Safranin. $C_{21}H_{22}N_4HCl$. Dieser Farbstoff ist leicht in Wasser löslich, ohne eine Fluorescenz zu zeigen; er löst sich auch in Alkohol mit gelber Fluorescenz, ist aber unlöslich in Aether. Er färbt sehr stark, und drückt die allgemeine Empfindlichkeit beträchtlich herunter, selbst wenn er in kleinen Quantitäten angewendet wird. $AgNO_3$ gibt einen teilweisen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Ein mit Safranin gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt ein Absorptionsspectrum mit zwei Bändern; die Absorption beginnt bei $D\,\frac{1}{3}\,E$, erreicht ein Maximum gerade vor *E*, von da fällt sie rasch zu einem kleinen Minimum bei $E\,\frac{1}{3}\,F$ ab; von hier aus steigt sie zu einem zweiten Maximum etwas vor *F*, worauf sie rasch auf Null bei $F\,\frac{1}{2}\,G$ herabsinkt. Zur Erhöhung der Sensibilität war es am besten zu je 2 g AgBr, die in einer Emulsion enthalten waren, 0,025 g des Farbstoffes zuzusetzen und ausserdem 0,050 g $AgNO_3$ und 0,05 cc Ammoniak vom spec. Gew. 0,937. Diese Emulsion gab bei *D* ein etwas nach dem brechbaren Ende gelegenes Sensibilitätsmaximum, sie zeigte indessen eine Sensibilisirung durch das Grün, worauf die gewöhnliche AgBr Empfindlichkeit beginnt. Eder sagt: „Safranin ist ein guter Sensibilisator für grün, seine Wirkung erstreckt sich bei genügend langer Belichtung bis etwas über *D*. Die Wirkung im Grün stieg bei meinen Versuchen zu keinem starken Maximum an, sondern verläuft bis *E*, wonach die Curve der Wirkung gegen Blau rasch aufsteigt," p. 166. „Photographie mit Bromsilbergelatine."

Aus Eder's Versuchen ergibt sich sicherlich eine Curve, die von der nach den meinigen gezeichnten verschieden ist; warum weiss ich nicht.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft sensibilisirter Safraninplatten, welche sich bei allen meinen Resultaten zeigte, die auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt und entwickelt wurden, ist die, dass an der Stelle, wo die spectrale Sensibilität endet, an der weniger brechbaren Seite zwischen

C und *D* gegen das Ende des entwickelten Spectrums jenseits *A*, sich deutlich nicht bloss ein gänzlicher Mangel an Sensibilität zeigt, sondern auch eine bedeutende bleichende Wirkung. Platten, die dem Spectrum ausgesetzt waren, widerstanden absolut in dieser Gegend dem Entwickler, sie blieben hell und klar. Für diese Erscheinung finde ich zunächst keine Erklärung.

Obgleich der Farbstoff für ein Band allein sensibilisirt, zeigt die gefärbte Emulsion, sowohl photographisch wie unter blossem Auge, zwei Absorptionsbanden, die dem des Farbstoffs sehr ähnlich sind.

Anilinroth. Zu Versuchen mit diesem Farbstoff verwendete ich Rosanilinchlorhydrat.[1]) Ich fand diesen Farbstoff sehr leicht löslich in Wasser, das etwas Alkohol enthielt. Zusatz von $AgNO_3$ verursacht leichtes Opalisiren und lässt die Farbe beträchtlich tiefer erscheinen. In einem mit Anilinroth gefärbten Gelatinehäutchen beginnt die Absorption bei *D*, steigt rasch zu einem Maximum an bei $D\,\frac{1}{3}\,E$; von da nimmt sie zuerst langsamer bis ungefähr gegen *F* ab. Als günstigstes Verhältniss des Farbstoffzusatzes zu dem vorhandenen AgBr fand ich 1 Proc. Ich setzte auch etwas Ammoniak zu, doch, wie ich glaube, so wenig, dass die spectrale Sensibilisirungswirkung nicht beeinträchtigt wurde. Diese Emulsion gab ein Empfindlichkeitsband, das bei *B* begann, vor *C* ein Maximum erreichte und bei $D\,\frac{1}{3}\,E$ verschwand. Bei $D\,\frac{1}{2}\,E$ zeigt sich erneut geringe Sensibilität, bis in die Gegend der blauen und violetten Sensibilität. Die Absorption dieser Emulsion beginnt ungefähr bei *D*, und erreicht rasch ein Maximum bei $D\,\frac{1}{3}\,E$; von da fällt sie schwach bis $D\,\frac{1}{2}\,E$, von wo sie bis $F\,\frac{1}{3}\,G$ sich gleich bleibt; daselbst nimmt sie wieder etwas ab. Das Sensibilitätsmaximum der mit Anilinroth gefärbten Platte ist stark nach dem Roth gegen das Absorptionsmaximum verschoben.

Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_5HNO_3$ löst sich recht gut in einem Gemisch von Alkohol und Wasser. Das mit ihm gefärbte Gelatinehäutchen zeigt eine Absorption, die bei $E\,\frac{1}{4}\,F$ beginnt und ein Maximum auf der brechbareren Seite von *F* erreicht,

1) Bezogen von Dr. Bender und Hobein in München.

von wo an es eine allgemeine Absorption bis gegen das Ende des Spectrums zeigt. Um die mit dem Farbstoff versetzte Emulsion möglichst empfindlich zu machen, benutzt man auf je 2 g AgBr ca. 0,07 g Chrysanilin; dazu wurde eine kleine Menge Ammoniak gesetzt. Diese Emulsion gab zwei Sensibilitätsbänder, ein schwaches bei C $\frac{1}{2}$ *D*, ein starkes bei *F*, zwischen beiden liegt ein Minimum bei *D*. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei *D* und erreicht bei *F* $\frac{1}{3}$ *G* ein Maximum, nach welchem sie allmählich schwächer wird bis *G*, von wo an sie wieder etwas zunimmt.

Aldehydgrün. Mit diesem Farbstoff erzielte ich nicht besonders gute Resultate. Er ist fast unlöslich in Wasser und nicht sehr löslich in Alkohol. Ich verwendete ungefähr 0,005 g desselben auf je 2 g AgBr unter Zusatz von etwas Ammoniak. Die Absorption eines mit diesem Stoff gefärbten Gelatinehäutchens beginnt bei *B*, erreicht ein Maximum bei *C* $\frac{1}{3}$ *D*, von wo aus sie wieder abnimmt bis *E* $\frac{1}{2}$ *F* mit einem sehr schwachen Maximum bei *D*. Die gefärbte Emulsion zeigt ein einfaches Sensibilitätsband, das bei *C* $\frac{1}{3}$ *D* beginnt und bei *C* $\frac{3}{4}$ *D* ein Maximum erreicht; von da nimmt die Sensibilität rasch ab und zeigt bei *E* bis *F* gleiche Sensibilität, wo dann die gewöhnliche Sensibilität von AgBr für das Blau und Violett beginnt. Die Absorption dieser Emulsion bestimmte ich mit blossem Auge — es war dies der einzige Fall, in welchem dies allein geschah, sonst habe ich stets dieselbe photographisch verfolgt. Im Roth zeigt sich allgemeine Absorption und ein Maximum bei *D*, ferner eine allgemeine Absorption bis über *F* $\frac{1}{2}$ *G* hinaus, wo sie beträchtlich zu steigen begann.

Malachitgrün[1]), leicht löslich in Wasser. In Gelatine zeigt dieser Farbstoff ungefähr an derselben Stelle ein Absorptionsmaximum, wie Aldehydgrün. Das Band beginnt bei *C* und steigt rasch zu einem Maximum an, von wo es bis *D* abnimmt. Die Absorption im Blauen und darüber hinaus verhält sich ähnlich. Um Emulsionen zu erhalten, die nach Zusatz des Farbstoffes noch empfindlich sind, setzte ich denselben sowohl vor wie nach Herstellung der Emulsion hinzu und zwar mit gleichem Erfolge. Als bestes Verhältniss fand ich ungefähr 0,03 g des Farbstoffes

1) Bezogen von Dr. Kahlbaum.

auf je 2 g AgBr. In einem einzigen Falle setzte ich noch etwas Ammoniak zu, um die Sensibilität zu erhöhen (ein grösserer Zusatz bleicht die Farbe); in anderen Fällen verwendete ich Ammoniak und $AgNO_3$ zu demselben Zwecke mit gleichem Erfolge. Die Emulsionen gaben eine Sensibilitätscurve, die nahe mit der von Dr. Eder gezeichneten übereinstimmt, nämlich ein Maximum bei *C*, dann eine Lücke bis *E*, von wo die Sensibilität allmählich zunimmt und ein Maximum bei *G* erreicht. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei $B\,\frac{1}{2}\,C$, wächst zu einem Maximum bei $C\,\frac{1}{3}\,D$ und nimmt allmählich gegen *D* hin ab; von hier aus bleibt sie schwach, steigt schwach an bis *F*, von wo aus sie zu einem zweiten Minimum bei *G* herabsinkt und hernach wie gewöhnlich steigt.

Jodgrün. Dieser Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und gibt keinen Niederschlag mit $AgNO_3$. In Gelatine zeigte der Farbstoff zwei Absorptionsbänder — die Absorption beginnt bei $B\,\frac{1}{2}\,C$, erreicht bei *C* ein Maximum, sinkt von hier aus zu einem Minimum bei $C\,\frac{2}{3}\,D$ herab, steigt hierauf wieder zu einem zweiten Maximum bei *D* an und nimmt bei *E* aber wieder ab. Dieser Farbstoff zeigt in Gelatine eine merkwürdige, zunächst nicht zu erklärende Erscheinung. Es kann nämlich auf derselben Platte, die mit dem gefärbten Häutchen überzogen ist, jedes von den zwei Bändern die grössere Absorption zeigen. Bevor ich diese Thatsache mit Sicherheit feststellte, glaubte ich, bei einer Reihe von Messungen Fehler begangen zu haben, denn beim Vergleichen meines Negatives mit dem gefärbten und direct spectroskopisch untersuchten Häutchen konnte ich in dem letzteren überhaupt nur ein deutliches Band finden, während das negative Bild zwei zeigte. Als ich einen anderen Teil desselben Häutchens untersuchte, sah ich das fehlende Band und fand, dass es das erstere sogar an Intensität übertraf. Die Erscheinung könnte auf einer verschiedenen Beschaffenheit des Jodgrüns an verschiedenen Stellen der Platte beruhen.

Mit Jodgrün war es ausnehmend schwierig, einigermassen gute Resultate zu erhalten. Der Farbstoff ist ein äusserst empfindlicher Körper hinsichtlich seiner Behandlungsweise, er setzt die Empfindlichkeit sehr herab; manchmal erhielt ich Sensibilitätsbänder, manchmal auch nicht. Ein gutes Resul-

tat erhielt ich, wenn ich zu je 2 g des vorhandenen AgBr vor Herstellung der Emulsion 0,03 g des Farbstoffes hinzufügte. Bei anderen Versuchen setzte ich 15 Proc. des Farbstoffes dem vorhandenen AgBr zu, indessen ohne Erfolg. Bessere Resultate erhielt ich dann, wenn ich den Farbstoff in dem Moment zusetzte, ehe die Platten mit $AgNO_3$ mit oder ohne Ammoniak übergossen wurden. Das Maximum der Sensibilisirungswirkung scheint so ziemlich in allen Fällen das nämliche zu sein. Die allgemeine Sensibilität variirt aber innerhalb äusserst weiter Grenzen. Bei einer Emulsion wäre es nothwendig gewesen, dieselbe ungefähr eine Woche zu exponiren, um ein Resultat zu erzielen, bei anderen waren eine oder zwei Stunden völlig genügend. Obgleich der Farbstoff in Gelatine oft zwei Absorptionsmaxima zeigt, zeigt die gefärbte Emulsion in allen Fällen, die ich untersucht habe, nur eines. Die Empfindlichkeit beginnt bei $C\frac{1}{3}D$, erreicht ein Maximum bei $C\frac{1}{2}D$, nimmt bis D wieder ab und behält denselben Werth bis $F\frac{1}{3}G$, wo sie wieder grösser wird und ein zweites Maximum bei $F\frac{2}{3}G$ erreicht. Die Bestimmung der Absorption ergab keine befriedigende Resultate. Aenderungen in der Intensität der zwei Absorptionsbänder kamen ebenso vor, wie bei dem gefärbten Gelatinehäutchen ohne Bromsilber. Jedoch dürfte die Absorption für durch Jodgrün sensibilisirte Emulsionen im allgemeinen so verlaufen, wie sie die Figur darstellt. Die Absorptionsbänder variiren zwar in ihrer Intensität je nach der Menge des vorhandenen Farbstoffes, aber die Lage derselben bleibt in allen Fällen die gleiche. Die Absorptionsbänder der Emulsion liegen an derselben Stelle, wie die Absorptionsbänder des gefärbten Gelatineblättchens. Bei dem ersteren findet aber eine bedeutende allgemeine Absorption von E bis F statt, welche bis zu einem Minimum bei $F\frac{2}{3}G$ abnimmt, bevor sie sich zum grössten Absorptionsmaximum bei h erhebt.

Coupierblau[1]) (Sulfosäure des nach dem Nitrobenzolverfahren gewonnenen Violanilins) sensibilisirt für alle weniger brechbaren Strahlen von E bis ins Rothe hinein. Dieser Farbstoff löst sich sehr leicht in Wasser. Ein mit ihm gefärbtes

1) Bezogen von Dr. Schuchardt.

Gelatineblättchen zeigte, dass die Absorption ungefähr bei a beginnt, bei C fängt sie an sehr rasch zu wachsen und zeigt bei D ein Maximum, nimmt bis $D\frac{1}{2}E$ ab, um allmählich bei G zu verschwinden. Zur Herstellung der gefärbten Bromsilbergelatineplatten fand ich, dass ungefähr 0,010 g des Farbstoffes auf je 2 g des vorhandenen AgBr das günstigste Resultat lieferten; grösserer Zusatz verzögerte die Wirkung der Platte beträchtlich und färbte sie auch zu dunkel.

Eder gibt an, dass dieser Farbstoff nur zwei Sensibilitätsbänder zeigt. Bei genauerer Untersuchung fand ich, dass ausser dem gewöhnlichen Maximum im Blauen fünf andere Bänder in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums liegen. Das erste beginnt auf der weniger brechbaren Seite von A, erreicht sein Maximum zwischen A und a; das zweite Maximum erscheint bei C, das dritte bei $C\frac{1}{2}D$, das vierte bei $D\frac{1}{2}E$ und das fünfte gerade vor E; je zwei Maxima werden durch ein Minimum getrennt. Das dritte oder mittlere dieser Maxima ist das intensivste. Die Absorptionsmaxima der gefärbten AgBr-Emulsion in der Photographie erscheinen zu undeutlich, als dass sie mit Sicherheit gezeichnet werden könnten. Die Absorption beginnt bei a, von wo aus sie ziemlich regelmässig ungefähr bis D verläuft. Hier zeigt sie ein schwaches, nicht sehr deutliches Maximum, das wahrscheinlich dem Maximum des Empfindlichkeitsbandes bei $C\frac{1}{2}D$ entsprach; von D ist die Absorption wieder nahe constant, bis gerade vor E, woselbst sie wieder wächst und ungefähr bei E ein Maximum erreicht, das bis $F\frac{1}{2}G$ reicht, dann fällt sie wieder; bei G erreicht sie ein Minimum und nimmt unmittelbar hernach noch einmal zu.

Anilin Safrosin. Ich verdanke eine reine Probe dieses Farbstoffes der Güte des Hern. Prof. O. F. Fischer. Er ist leicht löslich in Wasser; $AgNO_3$ bewirkt einen schweren Niederschlag, der in Wasser, das kein $AgNO_3$ enthält, löslich ist. In einem mit diesem Farbstoff gefärbten Gelatinhäutchen ergibt sich das Absorptionsspectrum sehr nahe mit jenem von Eosin übereinstimmend. Die Absorption beginnt bei $D\frac{1}{2}E$ und erreicht ein Maximum bei $D\frac{3}{4}E$; von da sinkt sie zu einem Minimum ungefähr bei E herab und erhebt sich wieder zu einem zweiten kleineren Maximum, alsdann verschwindet sie

gegen F zu. Auf den Negativen ist auch ein schmales Absorptionsband bei C zu sehen, doch bin ich über seine Existenz nicht absolut sicher.

Anilin Safrosin verzögert die Lichtempfindlichkeit einer AgBr-Emulsion in hohem Grade, wie das Safranin. Um die beste Sensibilisirungswirkung mit dem Farbstoff zu erzielen, setzte ich $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Proc. desselben zu dem angewandten AgBr. — Die erstere Menge gab bessere Resultate. Sensibilitätsbänder sind drei vorhanden, das erste zwischen A und a, das zweite zwischen B nnd C, das dritte Hauptband erstreckt sich von $C\frac{1}{2}D$ aus und erreicht ein Maximum gerade vor D, bei $D\frac{1}{3}E$ verschwindet es. Ueber F hinaus beginnt die gewöhnliche Sensibilität für das Blau und Violett.

Dieser Farbstoff zeigt ebenso wie das Safranin die merkwürdige Erscheinung, dass er während der Entwickelung gebleicht wird an der weniger brechbaren Seite des Spectrums.

Das Absorptionsspectrum dieser Emulsion scheint zunächst aus einem Band bei $C-C\frac{1}{4}D$ zu bestehen (über dessen Existenz ich indess nicht ganz sicher bin); ein zweites Absorptionsband beginnt bei $D\frac{2}{5}E$ und erreicht ein Maximum bei $D\frac{3}{4}E$. — Von E aus nimmt die Absorption ab und endet bei $F\frac{1}{2}G$. Bei G beginnt die der Absorption von AgBr entsprechende Absorption, die bald ein Maximum erreicht.

Fuchsin, $C_{20}H_{19}N_3HCl$, ist leicht löslich in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und Alcohol. $AgNO_3$ gibt keinen Niederschlag. Die Absorption in einem mit Fuchsin gefärbten Gelatinehäutchen ist jener von Anilinroth sehr ähnlich. Das Maximum liegt bei $D\frac{1}{3}E$, es fällt jedoch nicht so steil auf der brechbareren Seite ab. Zu einer Emulsion, die mit diesem Farbstoff sensibilisirt werden sollte, setzte ich 0,05—0,10 g des Farbstoffes zu je 2 g des vorhandenen AgBr; zu dieser Menge fügte ich auch 0,050 $AgNO_3$, aber kein Ammoniak. Die Emulsion gab ein ziemlich breites, aber intensives Sensibilitätsband bei $C\frac{1}{3}D$, welches vor D beinahe verschwand und schwach bis zum Beginn der blauvioletten Sensibilität des gewöhnlichen AgBr blieb. Das Absorptionsmaximum erscheint gegen das Sensibilitätsmaximum bedeutend verschoben; es steigt steil zu einem Maximum bei $D\frac{1}{3}E$ an; bei $D\frac{2}{3}E$ verschwindet die Ab-

sorption fast gänzlich, bis nach G hin, woselbst sie wieder wächst, entsprechend der normalen Absorption des AgBr.

Die Anilinfarben, welche ich verwendete, zeigten durchaus wenig oder gar kein Bestreben, sich mit Silber zu verbinden; in mehreren Fällen drückten sie die Gesammtempfindlichkeit des AgBr herab und stets war es schwierig, wirklich gute Resultate für die Sensibilisirung und Absorption zu erzielen.

Magdalaroth (rothes Naphthol, Chlorhydrat des Rosanaphtylamin, $C_{30}H_{21}N_3HCl$) ist unlöslich in Wasser, aber löslich in einem Gemisch von Alcohol und Wasser. Ein mit diesem Stoff gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt bei $D\frac{2}{3}E$ ein starkes Absorptionsmaximum; vor E nimmt die Absorption beträchtlich ab und verschwindet ganz bei F. Magdalarot, das einer AgBr-Emulsion zugesetzt wird, sensibilisirt sehr stark für das Gelb, ohne zugleich die Gesammtempfindlichkeit so stark zu reduciren, wie das bei Anwendung der meisten Anilinfarben eintritt.

Auf je 2 g des vorhandenen AgBr in der Emulsion sind ungefähr 0,05 des Farbstoffes zuzusetzen, um eine gute Sensibilisirungs- und Absorptionswirkung zu erhalten. Ich setzte auch ein wenig Ammoniak zu, um die Sensibilität zu erhöhen. Die Sensibilisirungswirkung beginnt bei $C\frac{2}{3}D$, wächst zu einem breiten Maximum auf beiden Seiten von D an (aber hauptsächlich auf der brechbareren), wird dann bedeutend kleiner bei $D\frac{1}{2}E$ und verschwindet ungefähr bei F ganz; die Emulsion zeigt geringe Sensibilität im Blauviolett, sogar bei sehr langer Exposition. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei $D\frac{1}{3}E$, steigt steil zu einem Maximum an bei $D\frac{2}{3}E$ und nimmt dann ab zu einem Minimum kurz vor E; dann wächst sie wieder auf der brechbareren Seite von E und weit darüber hinaus, welche mit dem AgBr entsprechende Absorption übereinstimmt.

Cyanin, $C_{29}H_{35}N_2J$.[1]) Der Farbstoff löst sich leicht in einem Gemisch von Wasser und Alkohol. In Gelatine beginnt die Absorption bei $C\frac{1}{3}D$, erreicht rasch ein Maximum, welches bis über D hinausgeht, bei $D\frac{1}{4}E$ sinkt sie zu einem Minimum; von da an steigt die Absorption zu einem zweiten Maximum an bei $D\frac{1}{2}E$, das aber nicht so intensiv

1) Bezogen von Dr. S. Hobein und Bender.

ist, wie das erste, und darauf nimmt sie allmählich ab bis Null, ungefähr bei $E\frac{1}{2}F$. Hinsichtlich der Sensibilisirungswirkung erhielt ich mehrere nicht ganz übereinstimmende Resultate.

Eine erste Emulsion (N. 20) erhielt ich durch Hinzufügung von Cyanin zu einer fertigen Brom-Jodsilber-Emulsion mit Ammoniak, und zwar im Verhältniss von 1 mg Cyanin zu einem Gramm des gemischten Silbersalzes. Die Verschiebung der Sensibilisirungswirkung gegenüber der Absorptionswirkung des Farbstoffes selbst ist in diesem Falle nicht gross. Die Sensibilität beginnt bei C, erreicht bei $C\frac{1}{2}D$ ein Maximum und bei D ein Minimum, steigt dann zu einem zweiten grösseren Maximum bei $D\frac{1}{3}E$ an und sinkt allmählich auf Null herab etwas jenseits E, worauf starke Sensibilität für das Blauviolett beginnt.

Dieses Resultat steht beim Vergleich meiner Resultate mit denen Eder's diesen am nächsten; aber wahrscheinlich habe ich schon mehr Farbstoff, als er bei seinen Versuchen zugesetzt. Ich photographirte die Absorption dieser mit Cyanin gefärbten Bromjodemulsion nicht, weil sie, da das Korn zu gross war, für Licht zu undurchsichtig war.

Unter vielen anderen Versuchen, die meistens wegen des auftretenden Schleiers beim Entwickeln misslangen, erhielt ich mit Gelatine-Bromchlor-Silber Resultate, die ganz unerwartet waren (siehe Nr. 81). Die Sensibilitätsbänder werden beträchtlich getrennt.

Das weniger brechbare Band bleibt an derselben Stelle, dann folgt ein breites Minimum, das sich bis $D\frac{1}{3}E$ ausdehnt, woselbst es steil zu einem Hauptmaximum bei $D\frac{2}{3}E$ ansteigt; dann nimmt die Absorption wieder rasch ab und verschwindet gänzlich etwas jenseits von E. Das brechbarere Maximum, welches bei Brom-Jodsilber das kleinere war, und jetzt das Hauptmaximum geworden ist, zeigt gegenüber der Lage der Absorptionsstreifen und der Emulsion das normale Verhalten, d. h. es ist nach dem Roth verschoben. Gegenüber der Lage der Absorptionsstreifen des Farbstoffes in Gelatine allein, ist es aber nach dem Blau verschoben, es ist dies der einzige Fall, in dem ich eine solche Verschiebung constatiren konnte. Die Absorption dieser farbenempfindlichen Emulsion beginnt

bei $C\frac{1}{2}D$ und steigt rasch zu einem Maximum bei $C\frac{3}{4}D$ an, welches durch D hindurch constant bleibt; nimmt dann ab zu einem nicht sehr tiefen Minimum bei $D\frac{1}{4}E$ und erhebt sich dann zu einem zweiten Maximum bei $D\frac{2}{3}E$, hierauf fällt die Absorption und wird jenseits E unbestimmt.

Die meisten meiner Versuche wurden mit AgBr angestellt; bei dem einen (Zeichnung Nr. 144) wurden 0,04 g Cyanin zu je 2 g des vorhandenen AgBr gesetzt, ausserdem wurden noch 0,045 $AgNO_3$ und 0,25 Ammoniak (0,937) verwendet. Dieser Versuch gab ein Resultat, das von den anderen wieder ganz verschieden war.

Die Sensibilisirungswirkung erstreckt sich wahrscheinlich wegen der Anwendung einer grösseren Farbstoffmenge weiter nach beiden Seiten, aber besonders gegen das Rote hin. Das weniger brechbare Band beginnt bei B und erreicht etwas jenseits C ein breites Maximum; hierauf nimmt die Sensibilität zu einem breiten Minimum ungefähr bei $C\frac{2}{3}D$ ab und wächst wieder zu einem zweiten breiten Maximum ungefähr bei $D\frac{1}{2}E$ an, worauf sie rasch gegen E hin abnimmt. Die Absorption dieser Emulsion ist jener der Bromjodemulsion sehr ähnlich, obwohl hier ein bedeutender Unterschied in der gesammten Sensibilität vorhanden ist. Das dem weniger brechbaren Band entsprechende Absorptionsband ist gegen den brechbareren Theil des Spectrums hin beträchtlich verschoben; bei dem brechbareren Band ist die Verschiebung, wenn überhaupt eine solche vorhanden ist, ganz gering.

Es erfordert grosse Sorgfalt, um beim Sensibilisiren mit grossen Quantitäten von Cyanin das Auftreten von Schleiern zu verhüten. Viele interessante Punkte, so z. B. die Gründe für die Verschiebung der Lagen des Sensibilitätsmaximums und der Umkehrung des Maximums erfordern weitere Untersuchungen.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass bei Nr. 20, Cyanin und Ammoniak zu einer gewöhnlichen Bromjodemulsion vor dem Giessen gesetzt wurden. Nr. 81 war eine Brom-Chlorsilber-Emulsion, zu welcher Cyanin allein zugesetzt wurde; Nr. 144 war eine Bromsilberemulsion, zu welcher Cyanin mit $AgNO_3$ und Ammoniak gesetzt wurden.

Wir wenden uns nun zu den Farbstoffen aus der Eosinreihe.

Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$, löst sich in einem Gemisch von Alkohol und Wasser und bildet nur schwer einen Niederschlag mit $AgNO_3$. In Gelatine zeigt die Farbe eine bedeutende Absorption durch das ganze sichtbare Spectrum hindurch. Sie scheint bei *a* zu beginnen und bleibt klein bis $D\frac{2}{3}E$. Bei *E* beginnt sie zu steigen und erreicht das grösste Maximum beiderseits von *F*, dann nimmt sie wieder gegen das brechbare Ende des Spectrums hin langsam ab, ohne Maxima und Minima zu zeigen. Um eine AgBr Emulsion mit Fluoresceïn zu sensibilisiren, verwendete ich Mengen von in Alkohol und Wasser aufgelöstem Fluoresceïn, die von 0,03 bis 0,200 g auf je 2 g des anwesenden AgBr variirten. Ammoniak wurde in allen Fällen zugesetzt. Die Sensibilisirungswirkung entspricht bei dem geringsten Farbstoffzusatz zunächst einem schwachen Band gerade vor *D*, verschwindet dann beinahe ganz, steigt hernach wieder rasch zum grössten Maximum der Sensibilisirungswirkung bei $D\frac{4}{5}E$; von *E* nimmt sie allmählich ab bis *F* und wird bei $F\frac{3}{4}G$ Null. Ueber *G* hinaus zeigt sich nur geringe Empfindlichkeit in dem brechbareren Teile des Spectrums. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei *D*, sie bleibt andauernd klein bis etwas nach *E*, wo sie ziemlich rasch zu steigen beginnt und ein Maximum bei *F* erreicht; dann sinkt sie wieder zu einem Minimum ungefähr bei *G* herab, woselbst sie wieder zu steigen beginnt.

Wird mehr Farbstoff einer Emulsion zugesetzt, so ändert sich natürlich das Aussehen des Absorptionsspectrums etwas. Bei Zusatz von 10 Proc. des Farbstoffs zu AgBr bleibt das schwache Band im Gelb so ziemlich dasselbe, aber das starke Band im Grün bei $D\frac{3}{4}E$ wird auf beiden Seiten steiler und jenseits von $E\frac{1}{3}F$ herrscht nur geringe Sensibilität in dem brechbareren Teile des Spectrums. Die Absorption dieser Emulsion ist im wesentlichen dieselbe in Bezug auf die Lage des grossen Absorptionsmaximums wie diejenige einer Emulsion, welche weniger Farbstoff enthält; hier erscheint indessen ein beträchtliches Anwachsen der Absorption gerade vor *F*, dann wird sie etwas geringer, wächst aber hernach wieder, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist. Die Verschiebung des Maximums der Sensibilisirungswirkung gegenüber ihrer eigenen Absorption ist bei diesem Farbstoff sehr bedeutend.

Meine Farbensensibilisirungscurven lassen sich nicht mit den von Eder angegebenen vergleichen, weil ich mehr Farbe als er bei seinen Versuchen verwendete.

Uranin, Fluoresceinnatrium, $C_{20}H_{10}O_5Na_2$, ist in Wasser leicht löslich und gibt mit $AgNO_3$ einen orangefarbigen, leicht löslichen Niederschlag. Wird ein Gelatinehäutchen nicht zu stark damit gefärbt, so beginnt die Absorption ungefähr bei *E*, steigt dann auf einmal rasch zu einem Maximum bei $E\frac{1}{2}F$ an, beginnt dann zu fallen, wird bei $F\frac{1}{2}G$ fast Null und ist bis ans Ende des brechbareren Theiles des Spectrums schwach. Wird ein Häutchen intensiver gefärbt, so beginnt die Absorption bei $D\frac{1}{2}E$ und steigt rasch zu einem Maximum an, welches bis ans Ende des brechbareren Theiles des Spectrums andauert.

Zum Zwecke des Sensibilisirens benutzte ich Quantitäten von Uranin, die von 0,1 bis 0,3 g auf je 2 g des in der Emulsion enthaltenen AgBr variirten. Nr. 110 stellt die Sensibilitätscurve dar, bei welcher der erste Betrag verwendet wurde. Die Sensibilisirungswirkung gleicht der von Fluorescein. Die Sensibilität beginnt bei $C\frac{2}{3}D$ und erreicht ein sehr kleines Maximum gerade vor *D*; von da sinkt sie zu einem kleinen Minimum bei $D\frac{1}{4}E$ herab, worauf sie plötzlich zu einem breiten Maximum bei $D\frac{2}{3}E$ sich erhebt, das bis jenseits *E* reicht, von wo aus die Sensibilität rasch abnimmt bis *F*, wo sie fast ganz verschwindet; darüber hinaus zeigt sich eine nur schwache Sensibilität für das Blau und Violett. Die Absorption beginnt bei $C\frac{2}{3}D$ und wächst erst langsam an bis *D*, von da rascher zu einem Maximum auf beiden Seiten von *F*, dann nimmt sie wieder zu einem breiten Minimum ungefähr bis *G* ab, hierauf steigt sie wie gewöhnlich.

Bei grösserem Zusatz von Uranin, z. B. von 0,3 g zu je 2 g des vorhandenen AgBr wird die spectrale Sensibilität etwas verändert, bei kurzer Exposition steigt die Sensibilität plötzlich bei $D\frac{1}{4}E$ zu einem breiten intensiven Maximum an, nimmt aber dann wieder von *E* sehr rasch zu einem Minimum ab, dem ein zweites Maximum bei *F* folgt, welches rasch auf Null zwischen *F* und *G* herabsinkt. Darüber hinaus zeigt sich nur geringe Sensibilität. Bei einer längeren Exposition ist das Resultat ein ähnliches, die Sensibilität erstreckt sich jedoch

weiter nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums fast bis *C*. Das Absorptionsmaximum der stärker gefärbten Emulsion ist ausgesprochener und gleicht eher dem des Farbstoffes in Gelatine.

Eosin oder Tetrabromfluoresceïn $C_{20}H_6Br_4O_5K_2+6H_2O$. Wird ein Gelatinehäutchen schwach mit diesem Stoff gefärbt, so beginnt die Absorption ungefähr bei $D\,\frac{1}{2}\,E$ und erreicht hierauf ein Maximum bei $D\,\frac{3}{4}\,E-E$; von *E* fällt sie rasch beinahe auf Null; ist aber nicht zu viel Farbstoff benutzt, so zeigt sich gerade vor *F* ein zweites schwaches Maximum. Zum Sensibiliren setzte ich 5 Proc. Farbstoff zu dem verwendeten AgBr nebst Ammoniak. Bei dieser sensibilisirten Emulsion fand ich, dass die spectrale Sensibilität bei $C\frac{2}{3}\,D$ beginnt, rasch zu einem Maximum bei *D* anwächst, welches bis $D\,\frac{1}{2}\,E$ reicht; dann sinkt sie wieder rasch beinahe auf Null und erhebt sich wieder zu einem kleinen breiten Maximum bei $E\frac{1}{2}\,F$, das bis $E\,\frac{3}{4}\,F$ reicht, worauf die Sensibilität fast ganz wieder verschwindet. Im Blauen und Violetten und darüber hinaus ist die spectrale Sensibilität sehr schwach.

Das Absorptionsspectrum dieser Emulsion gleicht sehr stark dem des reinen Eosins ohne Bromsilber in Gelatine. Es besteht aus zwei Bändern; das erste und grösste beginnt bei $D\,\frac{1}{3}\,E$ und erreicht bei $D\,\frac{2}{3}\,E$ ein Maximum, das demjenigen des Eosins selbst sehr ähnlich ist. Weiter hinaus ist geringe Absorption im Violetten vorhanden, wie es in der Figur wiedergegeben ist.

Erythrosin[1]) (Tetrajodfluoresceïn $C_{20}H_6O_5J_4K_2$) ist wohl von allen Eosinfarbstoffen derjenige, der am eingehendsten auf seine farbensensibilisirende Kraft untersucht wurde (orthochromatische Photographie).

In Gelatine ist seine Absorption durch ein intensives Band charakterisirt, das an derselben Stelle wie jenes von Tetrabromfluorescein liegt; auf der brechbareren Seite scheint jedoch das kleinere Band zu fehlen. Von *E* fällt die Absorption rasch ab bis $E\,\frac{1}{3}\,F$, dann verschwindet sie bis etwas über *F* hinaus. Auf der weniger brechbaren Seite des grossen Absorptionsbandes ist die Absorption schwächer als bei Eosin.

[1]) Bezogen von Dr. S. Hobein und Bender.

Das Silbersalz des Tetrajodfluorescein ist unlöslich in Wasser, das $AgNO_3$ enthielt. Ich stellte diese Verbindung her, indem ich Silbernitrat zu einer Lösung von Eosin setzte, dann den Niederschlag auf ein Papierfilter brachte und ihn so lange auswusch, bis er frei von Silber war. Dann löste ich ihn in destillirtem Wasser und fügte ihn zu Gelatine, die sorgfältigst mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden war. Die Silber-erythrosin-Gelatine zeigte eine spectrale Absorption, die mit jener des Farbstoffes selbst übereinstimmte.

Um farbenempfindliche Emulsionen zu gewinnen, verwendete ich verschiedene Mengen des Farbstoffes von 5 – 25 Proc. von dem Gehalt des vorhandenen AgBr.

Nr. 40 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion dar, die mit 5 Proc. Erythrosin des verwendeten AgBr sensibilisirt wurde. Die Sensibilität beginnt bei $C\frac{2}{3}D$ und steigt auf einmal zu einem Maximum an; bei D fällt sie wieder zu einem schwachen Minimum, dann erhebt sie sich wieder zu einem zweiten Maximum bei $D\frac{1}{3}E$, fällt hierauf wieder bei $D\frac{1}{2}E$ beinahe auf Null gerade vor E; hernach erhebt sie sich wieder zu einem geringeren Maximum bei $E\frac{2}{3}F$ und fällt wieder nach F ab. In dem brechbareren Teile des Spectrums zeigt diese Emulsion nur geringe Sensibilität. Die Absorption scheint auf beiden Seiten von D mit einem matten Band zu beginnen. Die Hauptabsorption beginnt bei $D\frac{2}{3}E$ und erreicht rasch ein Maximum; bei E sinkt sie rasch. Etwas jenseits F erhebt sie sich wieder zu einem zweiten schwachen, aber breiten Maximum, dann kommt die Stelle der geringsten Absorption vor G, worauf sie wieder wächst.

Nr. 103 stellt die Sensibilitätscurve dar, die einer Emulsion entspricht, die man erhält, wenn man 25 Proc. Erythrosin und Ammoniak zu dem verwendeten AgBr hinzusetzte. Das Hauptband speciell scheint etwas mehr gegen das weniger brechbare Ende verschoben — es beginnt ungefähr bei $C\frac{2}{3}D$, wächst rasch zu einem Maximum an und fällt wieder plötzlich gerade vor D zu einem Minimum, dann erhebt es sich schwach zu einem zweiten Maximum bei $D\frac{1}{3}E$ und sinkt auf Null herab bei $D\frac{3}{4}E$. Für die Strahlen jenseits des Blau-Violetten zeigt diese Emulsion keinerlei merkliche Sensibilität. Die Absorption scheint mit einem unsicheren matten Band auf beiden Seiten von D

zu beginnen. Die Hauptabsorption beginnt bei $D\,\frac{1}{2}\,E$ und steigt steil zu einem Maximum an; bei E fällt sie wieder plötzlich und hernach verläuft sie allmählich abnehmend bis kurz vor F.

Nr. 121 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion dar, bei welcher Erythrosin (5 Proc.) und 0,06 g $AgNO_3$ auf je 2 g des vorhandenen AgBr zugesetzt wurden und zwar ohne Ammoniak. Diese Curve ist jener von 40 sehr ähnlich; das Maximum, welches gerade vor F liegt, ist jedoch schwächer. In diesem Falle erscheint noch weniger Sensibilität im Blau und Violett vorhanden zu sein. Die Absorption dieser Emulsion hat auch Aehnlichkeit mit der Absorption von Nr. 40 (Nr. 58).

Nr. 123 war ein Theil derselben AgBr Emulsion, wie sie für Nr. 121 verwendet wurde. Hier wurde indessen kein freies $AgNO_3$ zugesetzt, sondern statt dessen 0,05 cc Ammoniak zu je 2 g des vorhandenen AgBr. Zwischen dieser Emulsion und Nr. 121 ist nur ein sehr kleiner Unterschied. Derselbe erscheint beim dritten schwachen Maximum an der Stelle von $E\,\frac{1}{3}\,F$, welches rasch auf Null bei $E\,\frac{2}{3}\,F$ herabsinkt; alsdann zeigt sich eine Lücke vor dem Beginn der Sensibilität im Blau und Violett, welche indessen gering ist. Die Absorption ist auch ein wenig von jener in Nr. 121 (Nr. 171) verschieden. Bei 157 beginnt die Absorption bei $D\,\frac{1}{4}\,E$, dann wächst sie zu dem gewöhnlichen Maximum an. Das zweite Maximum gerade vor F ist ausgeprägter und dies steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem dritten farbensensitiven Band bei $E\,\frac{1}{3}\,F$.

Ich finde auch, dass wenn zu einer ausgereiften Bromjodemulsion Erythrosin im Betrage von 5 Proc. des vorhandenen AgBr hinzugefügt wird, diese Emulsion in drei Theile geteilt wird und zum ersten Theil nichts beigefügt, zum zweiten Theil 0,25 cc Ammoniak zu je 2 g des vorhandenen AgBr, zum dritten Theil 0,25 cc Ammoniak und 0,08 g KBr zu je 2 g des vorhandenen AgBr, dass in Bezug auf ihre qualitative spectrale Sensibilität kaum ein Unterschied vorhanden ist, wohl aber in Bezug auf ihre allgemeine Sensibilität.

Setzt man die Sensibilität von Nr. 2 = 1, so ist die von Nr. 1 = $\frac{1}{3}$ und die von Nr. 3 = $\frac{1}{6}$.

Die Bilder von Spectren würden bei den entsprechenden Expositionsdauern ganz ähnlich sein.

Bengala-Roth (Tetrajoddichlorfluorescein-Kalium $C_{20}H_4Cl_2O_5K_2$) gleicht hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser dem Eosin und Fluorescein. Sein Silbersalz ist abweichend von dem Verhalteu des entsprechenden Salzes des Eosin und Erythrosin unlöslich in Wasser. In Gelatine beginnt die Absorption der Farbe bei $D\,\frac{1}{6}\,E$ und erhebt sich auf einmal zu einem breiten Maximum, fällt dann wieder plötzlich zu einem Minimum bis $D\,\frac{2}{3}\,E$ herab; bei E steigt sie wieder zu einem kleineren Maximum an gerade vor F, worauf sie rasch auf Null herabsinkt. Sein Silbersalz zeigt in Gelatine eine bedeutende Verschiebung der Absorption gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums. Diese beginnt bei $C\,\frac{2}{3}\,D$ und wird bei D bis $D\,\frac{1}{4}\,E$ ein Maximum, das zweite Maximum erscheint gerade vor E.

Zum Zweck des Sensibilisirens setzte ich 0,02—0,1 g des Farbstoffes zu je 2 g des verwendeten AgBr und fügte in beiden Fällen Ammoniak hinzu, sowie genügend viel freies Silbernitrat, um sich mit dem Farbstoff zu verbinden. Nr. 104 stellt eine Sensibilitätscurve für den grössten Zusatz des Farbstoffes dar. Das Hauptsensibilitätsband beginnt ungefähr bei $C\,\frac{1}{3}\,D$ und wächst rasch zu einem Maximum an, dem wieder ein Minimum von D bis $D\,\frac{1}{3}\,E$ folgt; dann erhebt sich die Sensibilität wieder zu einem zweiten kleinen Maximum bei $D\,\frac{2}{3}\,E$, von welchem aus sie auf Null in dem Blauvioletten herabsinkt. Die Absorption beginnt bei $C\,\frac{2}{3}\,D$ und erhebt sich schnell zu einem Maximum bei D, fällt dann zu einem Minimum bei $D\,\frac{2}{3}\,E$ herab und erhebt sich wieder zu einem Maximum bei E, worauf sie bei $E\,\frac{1}{3}\,F$ beinahe ganz verschwindet; darüber hinaus zeigt sich nur geringe Absorption. Das Absorptionsband dieser Emulsion ist sehr intensiv, seine Verschiebung ist gegenüber dem Sensibilitätsband nicht sehr gross; dagegen ist sie bedeutend, wenn wir sie mit der Absorption des gefärbten Gelatinehäutchens vergleichen.

Nr. 113 (kurze und lange Expositionen) zeigt die Sensibilisirungswirkung bei Zusatz von 1 Proc. des Farbstoffes zu dem vorhandenen AgBr. Es zeigen sich einige kleine Unterschiede zwischen der Farbensensibilität dieser Emulsion

und einer, die mehr Farbe enthält. Bei kürzerer Exposition beginnt die Sensibilität bei $C\frac{2}{3}D$, wächst zu einem schmalen Maximum an gerade vor D und fällt von D aus in zwei breiten Stufen auf Null bei $E\frac{1}{3}F$; darüber hinaus zeigt sich nur schwache Sensibilität im Violett. Bei längerer Exposition beginnt die Lichtwirkung bei $C\frac{1}{3}D$, erhebt sich rasch zu einem breiten Maximum bei D und fällt allmählich bis $D\frac{1}{2}E$, und von da wieder durch eine breite Stufe bei $E\frac{1}{3}F$ fast auf Null bei F. Hier bemerkt man, dass die Verschiebung des Farbensensibilitätsmaximums gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums nicht so gross ist, als wenn mehr Farbstoff vorhanden ist. Die Absorption dieser Emulsion ist jener der intensiver gefärbten Platte sehr ähnlich, nur sinkt die Absorption auf der brechbareren Seite von E allmählicher zu einem breiten Minimum bei G, nach welchem sie wieder wächst. Diese Abweichung scheint sehr nahe der Sensibilitätscurve derselben gefärbten AgBr-Emulsion zu entsprechen.

Phloxin (Tetrabromdichlorfluorescein $C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5K_2$) ist in seinem physikalischen Verhalten dem Bengala-Roth sehr ähnlich. Es ist in Wasser leicht löslich und bildet mit $AgNO_3$ einen nicht sehr leicht löslichen Niederschlag.

In einem Gelatinehäutchen zeigt es zwei Absorptionsbänder; das erste beginnt bei $D\frac{1}{4}E$ und erreicht ein Maximum bei $D\frac{1}{3}F$; von da sinkt es zu einem Minimum bei $D\frac{1}{2}E$ und steigt wieder zu seinem Hauptmaximum ungefähr bei $D\frac{3}{4}E-F$, dann fällt die Absorption anfangs rasch und hernach langsamer gegen F hin. Tetrabromdichlorfluoresceinsilber zeigt in Gelatine eine kleine Verschiebung des Hauptabsorptionsbandes gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums, aber nicht in dem Maasse, wie bei Bengala-Roth.

Beim Sensibilisiren geben 0,1 Phloxin auf je 2 g des in der Emulsion enthaltenen AgBr vortreffliche Resultate. Die Emulsion sensibilisirt für drei Gegenden. Die wenigst brechbare, der bei weitem die stärkste Sensibilisirung entspricht, beginnt bei $C\frac{1}{2}D$, von hier erhebt sich die Sensibilisirung rasch zu einem Maximum, bei $D-D\frac{1}{5}E$ wird sie ein Minimum. Das zweite Maximum beginnt bei $D\frac{1}{4}E$ und erreicht den höchsten Punkt bei $D\frac{1}{2}E$, von da tritt ein Minimum der Sensibilisirungswirkung ein, die auf einer

Strecke constant bleibt. Der dritte, indess nur schwach sensibilisirende Bereich liegt zwischen *E* und *F*. Diese Emulsion zeigt Sensibilität im Blau und Violett nur in geringem Maasse. Die Absorption zeigt zwei Hauptmaxima. Das weniger brechbare mit dem Maximum bei *D* ist gegenüber dem Sensibilitätsmaximum, dem es entspricht, nur wenig verschoben. Die Hauptabsorption beginnt bei $D\frac{1}{3}E$, erreicht rasch ein Maximum und fällt wieder bei *E* gegen *G* hin, zuerst rasch, aber hernach langsamer; dann steigt sie wieder.

Das Band des Absorptionsmaximums stimmt keineswegs mit dem Band des Maximums der Sensibilisirungswirkung überein. Für das am wenigsten brechbare Band ist die Sensibilisirung bei weitem am grössten; dagegen entspricht das entsprechende Absorptionsband einer mittleren Absorption.

Rhodamin. Ich schliesse die Besprechung der Sensibilisirungs- und Absorptionswirkung dieser Farbstoffe mit dem Rhodamin, da es eine enge Verwandtschaft mit denen der Eosingruppe zeigt, denn es ist ein Dimethylamidphtaleïn. Rhodamin ist leicht löslich in Wasser, auch das Silbersalz löst sich leicht, und zwar noch viel leichter als das entsprechende Eosinsalz.

Ein mit diesem Stoff gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt ein intensives Absorptionsband im Gelben und Grünen; im Vergleich mit dem entsprechenden des Eosin liegt es weiter gegen den weniger brechbaren Theil des Spectrums zu. Die Absorption beginnt etwas jenseits *D*; ein wenig auf der brechbareren Seite von *D* erhebt sie sich auf einmal zu einem Maximum bis jenseits $D\frac{2}{3}E$, dann fällt sie zuerst rasch und dann langsam und endet gerade vor *F*.

Zu sensibilisirenden Zwecken benutzte ich Mengen des Farbstoffes, die von 0,05 bis 0,2 g auf je 2 g des verwendeten AgBr variirten, Ammoniak wurde zugesetzt. Nr. 41 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion vor, welche fast 10 Proc. des Farbstoffes in dem vorhandenen AgBr enthielt. Die Sensibilität beginnt bei $C\frac{1}{2}D$ und erreicht ein auf beiden Seiten von *D* ein gleich starkes Maximum. Ueber *D* hinaus fällt sie zuerst rasch und hernach langsamer und endet bei *F*. Jenseits von *F* zeigt sich nur wenig blauviolette Sensibilität. Die Absorption dieser Emulsion (Nr. 51) beginnt bei $D\frac{1}{5}E$ und steigt rasch zu einem Maximum beiderseits von $D\frac{1}{2}E$ an. Hierauf

nimmt sie zuerst wieder rasch ab, hernach langsamer und endet gänzlich bei *F*; jenseits *F* beginnt im Blauen die Absorption wieder. Mit einer Emulsion, die weniger Farbstoff enthält (ungefähr 5 Proc.), bekam ich eine sehr ähnliche Curve für die Sensibilität (Nr. 47) und für die Absorption (Nr. 54).

Corallin. Es ist löslich in Alkohol; $AgNO_3$ gibt keinen Niederschlag. In einem Gelatinehäutchen ist Corallin durch eine starke Absorption im Blauen charakterisirt (in Alcohol und Wasser liegt diese zwischen dem Gelben und Grünen). Die Absorption beginnt ungefähr bei *D* und erhebt sich nicht besonders bis *E*; hernach wird sie allmählich grösser und erreicht ihr Maximum bei *F*, dann sinkt sie langsam bis ungefähr *G*. Darüber hinaus zeigt sich eine gewisse continuirliche Absorption. Meine Negative zeigen scheinbar deutlich eine schwache Wirkung im Rothen zwischen *a* und *B*.

Zum Sensibilisiren mit diesem Farbstoff benutzte ich 0,05 bis 0,2 g desselben auf je 2 g des vorhandenen AgBr. Die Sensibilisirungswirkung erstreckt sich auf ein starkes Band, das sich auf beiden Seiten von *D* ausdehnt. Auf der einen Seite fällt sie rasch bis $D\frac{2}{3}C$ und auf der anderen Seite zuerst rasch bis $D\frac{1}{2}E$, aber hernach langsamer bis Null gerade vor *F*. Ueber *F* hinaus beginnt die Sensibilität für das Blauviolett und variirt im umgekehrten Verhältniss zu der vorhandenen Farbstoffmenge.

In mit Corallin gefärbten Emulsionen sind die Maxima der Absorption und der Sensibilisirungswirkung sehr weit gegeneinander verschoben. Man darf annehmen, dass die Absorption erst bei *D* beginnt und ihr Maximum nicht viel vor *F* erreicht; jenseits *F* bleibt sie sich ziemlich constant bis zum Ende des sichtbaren Spectrums.

Mit einem anderen Farbstoff dieser Reihe, fluorescirenden Resorcinblau, stellte ich ein paar Versuche an, ohne indess zu ausgedehnteren Resultaten zu gelangen. Ein Sensibilitätsmaximum reichte von *a* bis ungefähr $B\frac{1}{2}C$. Eine Absorption war unmöglich zu beobachten.

Von den sogenannten Azofarbstoffen experimentirte ich

mit Azoblau.[1]) Azoblau ist leicht löslich in Wasser und gibt keinen Niederschlag mit $AgNO_3$.

In einem Gelatinehäutchen zeigt dieser Farbstoff ein breites, aber nicht sehr dunkles Absorptionsband hauptsächlich im Gelben des Spectrums. Die Absorption beginnt bei $C\frac{1}{3}D$ und erreicht etwas vor D ein Maximum. Von $D\frac{1}{4}E$ an wird sie allmählich geringer und etwas nach E Null.

Zu farbensensibilisirenden Zwecken ist ungefähr 0,05 bis 0,1 g auf je 2 g des vorhandenen AgBr zu verwenden. Ich setzte auch 0,05 $AgNO_3$ zu, um die Sensibilität zu fördern, aber kein Ammoniak. Die spectrale Sensibilität beginnt auf der weniger brechbaren Seite von A, steigt jedoch bis a nicht stark; bei B erreicht sie ein Maximum, von welchem an sie fast auf Null bei D herabsinkt, dann bleibt sie constant bis zum Beginn der Sensibilität im Blau, wo sie rasch zum Hauptmaximum ansteigt. Die Absorption dieser Emulsion beginnt gerade vor C, steigt allmählich bis D, worauf sie ziemlich constant bleibt bis nahe an das Ende des brechbareren Theiles des Spectrums, wo sie wieder steigt.

Von natürlichen Farbstoffen habe ich nicht sehr viele untersucht.

Bei Chlorophyll erhielt ich sehr viele unsichere Resultate. Eines von den erfolgreicheren ist in der Zeichnung unter (a_1) gegeben, welche die Sensibilitätscurve darstellt. Nr. 2 entspricht der Absorptionscurve derselben Emulsion. Die Sensibilitätscurve besteht wenigstens aus drei Bändern, die in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums liegen. Das erste und hauptsächlichste beginnt bei B und wächst zu einem Maximum bei C an, dann fällt die Absorption zu einem Minimum bei $C\frac{1}{2}D$. Das zweite Maximum erscheint gerade vor D und das dritte zwischen D und E. Auf der brechbareren Seite von E zeigt sich wieder ein Anwachsen der Sensibilität, welche sich jenseits von F rasch zum Hauptmaximum erhebt, wobei sich die blauviolette Sensibilität zeigt.

Die Absorption dieser Emulsion ist, was das Haupt- und weniger brechbare Band betrifft, deutlich ausgeprägt. Dieses beginnt etwas vor C, erreicht bei $C\frac{1}{3}D$ ein Maximum, jenseits

1) Bezogen von Dr. Schuchardt.

desselben ist die Absorption nicht hinlänglich scharf zu verfolgen, um sie genau zeichnen zu können

Ausser den bereits beschriebenen, habe ich, obgleich erfolglos, mit den folgenden Farbstoffen experimentirt:

Coerulein. Von Dr. Schuchardt erhielt ich eine Probe von Coeruleinsulfit (Coerulein S.). Mit dieser Farbe konnte ich keine bestimmbare Farbensensibilität in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums erhalten.

Naphtolblau gab mit meinen Emulsionen Schleier.

Methylblau zeigt intensive Bänder, das eine im Orange, das andere im Rothen. Ich gab mir besonders Mühe, mit diesem Farbstoff Resultate zu erhalten, und versuchte zu diesem Zweck jedes Mittel, aber ohne Erfolg. Stets bildeten sich Schleier und ich konnte keinen Weg auffinden, um dies zu vermeiden. Die Quantitäten des angewendeten Farbstoffes variirten von 0,02—0,05 g auf je 2 g des in der Emulsion vorhandenen AgBr. Die meisten dieser Emulsionen zeigten schöne Absorptionsspectren.

Auch Versuche mit Farbstoffen der Alizaringruppe waren erfolglos. Ich stellte Versuche mit Alizarin, Alizarinblau und Purpurin auf. Die Ursache des Misslingens lag in den Löslichkeitsverhältnissen dieser Körper. Mit Purpurin versuchte ich es auf mehrere Arten, eine grössere Quantität des Farbstoffes in die Emulsion einzuführen, aber ohne befriedigende Resultate.

Allgemeine Resultate.

Zur leichteren Vergleichung der vorhergehenden Resultate habe ich sie tabellarisch zusammengestellt. Die Zahlen beziehen sich in der ersten Tabelle auf die Millimeterscala. Aufgeführt sind alle Sensibilitätsbänder sammt ihren Maximis, die Absorptionsbänder sammt ihren Maximis sowohl für die reine mit dem Farbstoff gefärbte Gelatine, als auch für die gefärbte Silberbromid-Emulsion.

x_1 x_2 x_3 sind die Sensibilitätsbänder unter „Sensibilität“ und die Absorptionsbänder unter „Absorption“

y_1 y_2 y_3 sind die Sensibilitätsmaxima unter „Sensibilität“ und die Absorptionsmaxima unter „Absorption“.

Tabelle I.

Name	Absorption in reiner Gelatine mit Farbstoff						Absorption in Bromsilbergelatine mit Farbstoff						Empfindlichkeit					
	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3
Alkaliblau	40—59	49	—	—	—	—	42—80	60	—	—	—	—	32—47	39	—	—	—	—
Anilinblau	40—61	50	—	—		—	43—85	70	—	—	—	—	43—56	51	—	—	—	—
Safranin	53—63	59	64—80	69,5	—	—	54—63	59	63—80	69,5	—	—	45—57	51	—	—	—	—
Anilinroth	51-57	54,5	—	—	—	—	52—59	55	—	—	—	—	39—54	45	—	—	—	—
Chrysanilin	—	—	64—83	75	—	—	—	—	54—90	75	—	—	42—48	44	52-110	70		—
Aldehydgrün	37—48	44	48—54	50	—	—	—	—	47—53	50	—	—	—	—	43—53	48	—	—
Malachitgrün	42—48	44,5	—	—	—	—	40—50	45	—	—	—	—	39—44	41	—	—	—	—
Jodgrün	40—46	43	46—53	50	—	—	40—47	43	47—53	50	—	—	—	—	44—51	47	—	—
Bleu Coupier	40—58	—		—	—	50	—	—	—	—	48—52	50	30—35	33	38—42	40	43—45	46
Anilin-Safrosin	41—43?	42?	56—64	59	64—72	66	41-43?	42?	56—65	59?	—	—	38-40[1]	39	46—54	50	—	—
Fuchsin	51—57	55	—	—	—	—	52—57	55	—	—	—	—	41—50	45	—	—	—	—
Magdalaroth	54—61	58	—	—		—	54—60	57	—	—	—	—	47—57	52	—	—	—	—
Cyanin	44—53	49	53—60	56	—	—	45—52	48	52—62	57	—	—	38—49	43	50—65	57	—	—
Fluoresceïn	—	—	61—80	72	—	—	—	—	62—80	72	—	—	47—50	49	52—70	60	—	—
Uranin	—	—	62—77	66	—	—	—	—	61—83	71	—	—	47—51	49	53—70	60	—	—
Erythrosin	—	—	53—67	60	—	—	—	—	57—67	61	69—80	75	47—51	49	52—52	55	62—80	71
Eosin	56—64	60	68—72	70	—	—	55—65	60	66—74	70	—	—	47—58	53	66—70	68	—	—
Bengala-Roth	52—60	56	60—69	63,5	—	—	48—56	52	56—64	60	—	—	45—51	47,5	53—62	58		—
Phloxin	53—57	54,5	58—66	61	—	—	47—54	50	54—66	60	—	—	45—51	48	52—59	56	61—68	65
Rhodamin	51,5—60	55,5	—	—	—	—	52—60	55,5	—	—	—	—	46—54	50	—	—	—	—
Corallin	50—57	53	58—80	72	—	—	50[2]						46—60	51	—	—	—	—
Azoblau	43—63	52	—	—	—	—	40[2]						35—47	39	—	—	—	—
Chlorophyll	—	—	—	—	—	—	40—47	44	—	—	—	—	38—46	41	46—52	49	53—60	56

1) Vor dieser Bande liegt noch eine andere bei 33—35, mit dem Maximum bei 34.
2) Wächst zu einem Maximum an.

Tabelle II.

Name	Absorption in Bromsilbergelatine mit Farbstoff						Sensibilität					
	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3
Alkaliblau . .	6470—4620	5315	—	—	—	—	7604—6090	6750	—	—	—	—
Anilinblau . .	6380—4535	4920	—	—	—	—	6380—5515	5825	—	—	—	—
Safranin . . .	5635—5180	5865	5180—4620	4935	—	—	6225—5465	5825	—	—	—	—
Anilinroth . .	5760—5865	5575	—	—	—	—	6750—5635	6225	—	—	—	—
Chrysanilin .	—	—	5635—4350	4770	—	—	6470—6025	6300	5760—3980	4920	—	—
Aldehydgrün.	—	—	6090—5695	5890	—	—	—	—	6380—5695	6025	—	—
Malachitgrün.	6650—5890	6225	—	—	—	—	6750—6300	6562	—	—	—	—
Jodgrün . . .	6650—6090	6380	6090—5695	5890	—	—	—	—	6300—5825	6090	—	—
Bleucoupier .	—	—	—	—	6025 5760	5890	7860—7200	7470	6867—6470	6650	6380—5960	6155
Anilin-Safrosin	6562—6380?	6470?	5515—5100	5865?	—	—	6867—6650[1])	6750	6155—5635	5892	—	—
Fuchsin	5760—5465	5575	—	—	—	—	6562—5892	6225	—	—	—	—
Magdalaroth .	5635—5315	5465	—	—	—	—	6090—5465	5760	—	—	—	—
Cyanin	6225 - 5760	6025	5760—5225	5465	—	—	6867—5960	6380	5892—5100	5465	—	—
Fluoresceïn .	—	—	5225—4620	4860	—	—	6090—5892	5960	5760—5315	5315	—	—
Uranin	—	—	5270—4535	4890	—	—	6090—5825	5960	5695—5315	5315	—	—
Erythrosin . .	—		5465—5020	5270	4950 4620	4770	6090—5825	5960	5760—5060	5575	5225—4620	4890
Eosin	5575—5100	5315	5060 - 4800	4920	—	—	6090—5415	5693	5060—4920	4985	—	—
Bengala-Roth	6025—5515	5760	5515—5140	5315	—	—	6225—5825	6060	5695—5225	5415	—	—
Phloxin	6090—5635	5890	5635—5060	5315	—	—	6225 - 5825	6025	5760—5865	5515	5270—4985	5100
Rhodamin . .	5760—5315	5550	—	—	—	—	6155—5635	5892	—	—	—	—
Corallin. . . .	5892[2])	—	—	—	—	—	6155—5315	5825	—	—	—	—
Azoblau. . . .	6650[2])	—	—	—	—	—	7200 - 6090	6750	—	—	—	—
Chlorophyll .	6650—6092	6300	—	—	—	—	6867—6225	6562	6155—5760	5960	5695—5315	5515

1) Vor dieser Bande liegt noch eine andere bei 7460—7200 mit dem Maximum bei 7330.
2) Wächst zu einem Maximum an.

In der zweiten Tabelle sind die Wellenlängen aufgeführt für die Sensibilitätsbänder mit ihren Maximis und die Absorptionsbänder sammt ihren Maximis für die gefärbte Silber-Emulsion.

Vergleichen wir die Zahlen für die Absorptionsmaxima und für die Sensibilitätsmaxima, so finden wir: die Lagen der Sensibilitäts- und Absorptionsmaxima, die an derselben Platte bestimmt werden, stimmen nicht überein, die letzteren sind gegen den brechbareren Theil des Spectrums hin verschoben.

Zu beachten sind die folgenden besonderen Fälle:

1) In einigen wenigen Fällen ist die Verschiebung sehr gering, so bei Aldehydgrün, Phloxin, Bengala-Roth und bei einem der Cyaninbänder; in anderen Fällen ist sie sehr bedeutend, so bei Fluorescein, Fuchsin etc.

2) Wenn zwei Sensibilitätsmaxima und auch zwei Absorptionsmaxima existiren, kann sich die Anordnung der Intensität in ersteren bei den letzteren umkehren, wie z. B. beim Cyanin.

3) Kommen zwei oder mehrere Absorptionsmaxima vor, so kann für eins oder mehrere derselben kein entsprechendes Sensibilitätsmaximum vorhanden sein, wie bei Jodgrün, Safranin etc.

4) Die Verschiebung ist für die verschiedenen Absorptions- und Sensibilitätsmaxima sehr verschieden, wie oben angeführt wurde, und ebenso für das Maximum der Sensibilisirungswirkung des nämlichen Farbstoffes selbst, wie bei Cyanin, wenn er Emulsionen verschiedener Silberhaloidsalze zugesetzt wird.

Das oben aufgestellte allgemeine Endresultat steht, wie es scheint, in naher Beziehung zu dem freilich manchen Ausnahmen unterworfenen Gesetz von Stokes für die Fluorescenzerscheinungen, so wie zu den von H. Ebert u. a. constatirten einseitigen Verbreiterungen der Spectrallinien nach dem Roth.

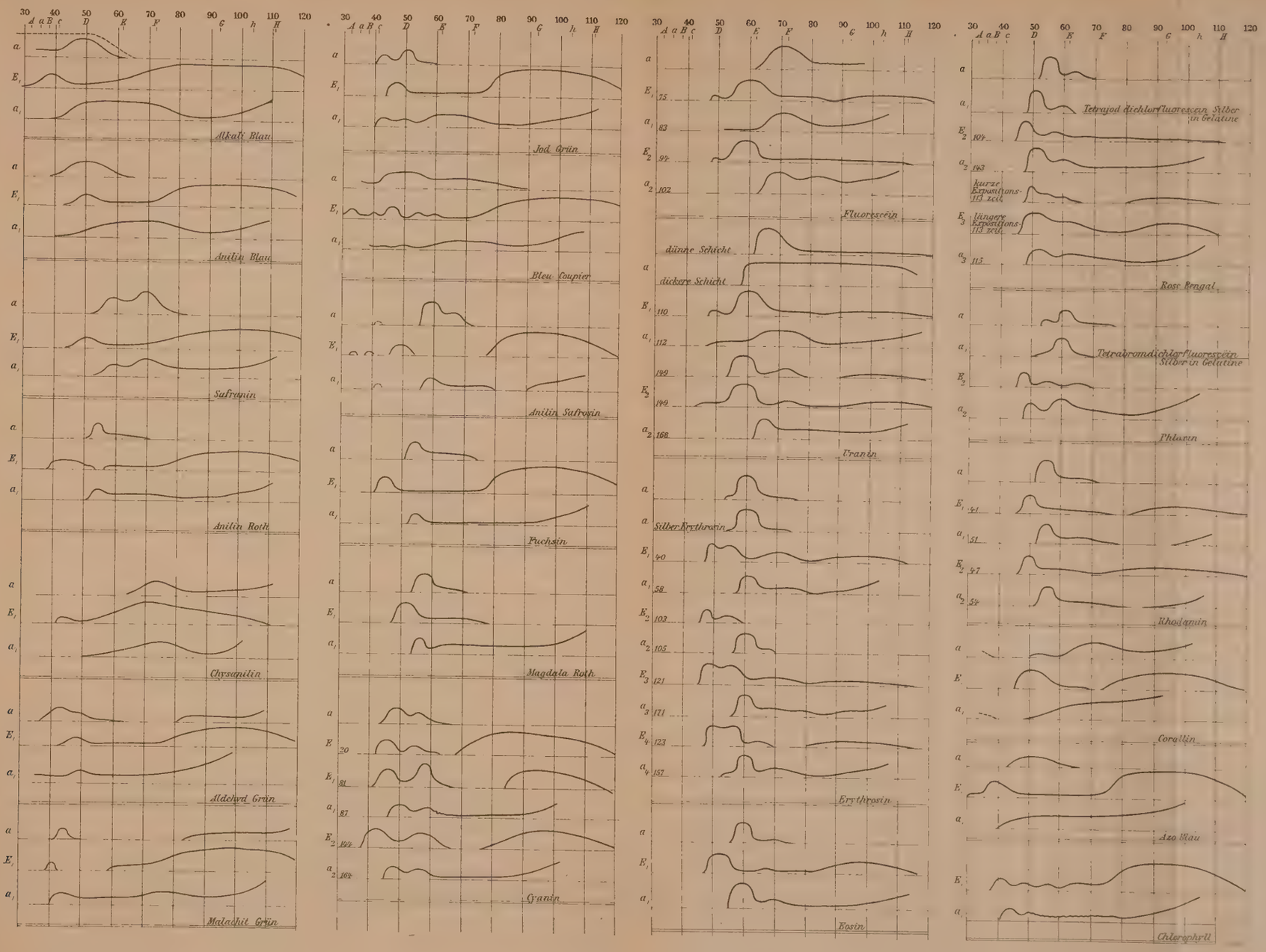
Die von Messerschmitt, Eder u. a. angestellten Untersuchungen über die Lage der Absorptionsspectra von Gelatineblättchen die mit Farbstoffen gefärbt waren und die der Sensibilitätsmaxima können gleichfalls als eine Stütze für das obige Ergebniss herangezogen werden. Wenn wir nämlich die Zah-

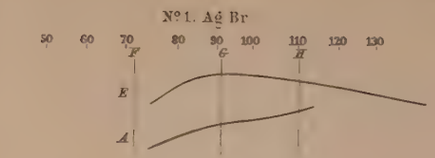
len, wie sie oben für das Absorptionsmaximum des gefärbten Gelatinehäutchens allein angegeben wurden, mit den für die Absorption des mit einer Bromsilber-Emulsion gefärbten Häutchens angegebenen Zahlen vergleichen, so finden wir als allgemeine Regel, dass sie nicht bloss einander entsprechen, sondern in der Mehrzahl der Fälle sehr nahe übereinstimmen. In einigen Fällen jedoch, so z. B. bei Phloxin und Bengala-Roth, zeigt sich eine bedeutende Verschiebung, und zwar besonders bei einem der Absorptionsbänder des Bengala-Roth.

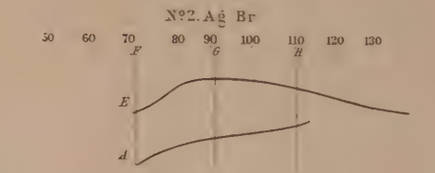
Die Verschiebung des Maximums der Empfindlichkeit (Sensibilität) gegen das Maximum der Absorption hat nicht ihren Grund in der grösseren Dispersion oder Dichte der Bromsilberplatten, sondern findet ihre vollständige Erklärung in der von E. Wiedemann gegebenen, oben mitgetheilten theoretischen Entwickelung.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich Hrn. Professor E. Wiedemann für die reichliche Unterstützung, welche er mir hat zukommen lassen, sowie für das Interesse, das er an meiner Arbeit genommen hat, meinen Dank aussprechen. Auch Hrn. Dr. Ebert danke ich bestens für die Freundlichkeit, mit welcher er mir immer zu helfen bereit war.

Erlangen, im Mai 1890.







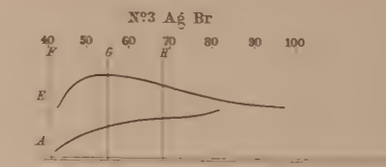


Fig. 1.

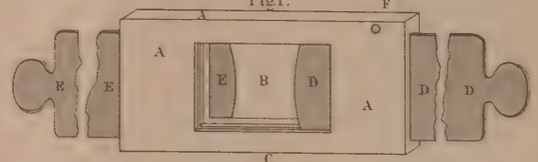


Fig. 2.

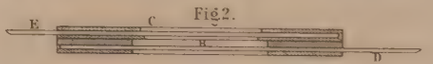


Fig. 3.

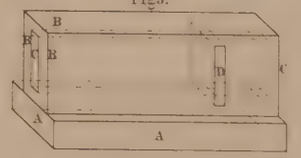
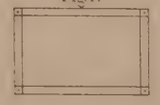
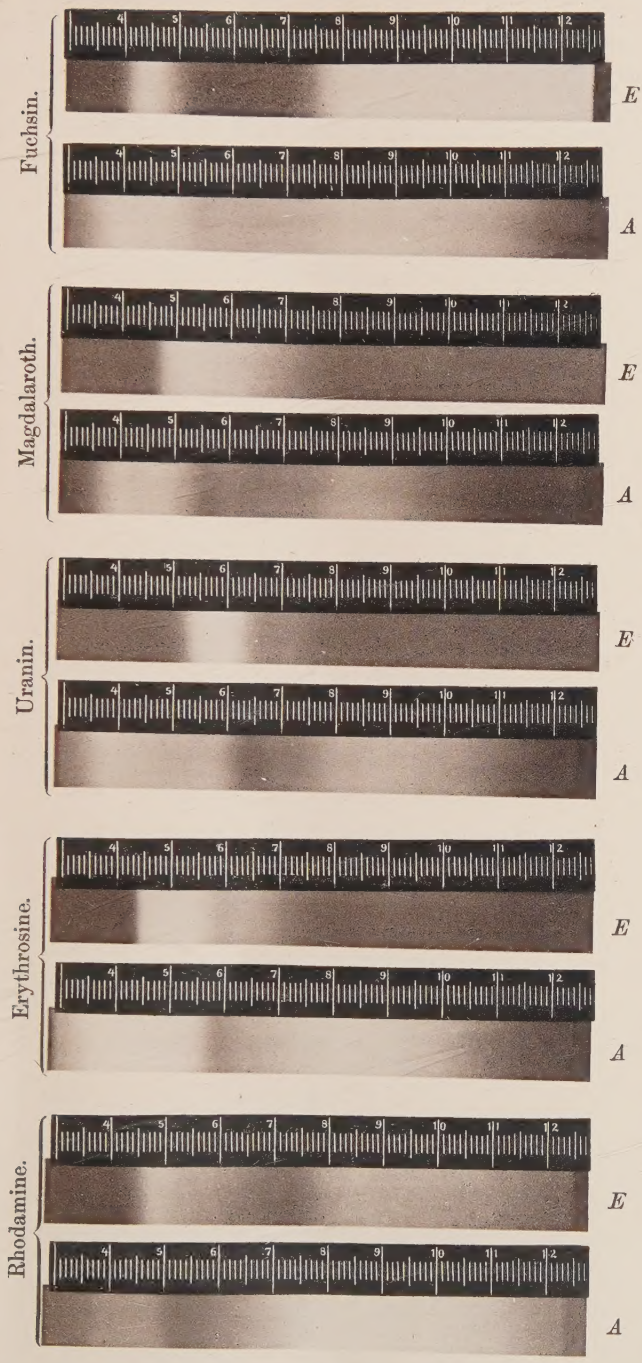


Fig. 4.



Autogr. Anstalt von Alfr. Müller, Leipzig.R.



E = Empfindlichkeit der gefärbten Platte.
A = Absorption derselben Platte.